

**Activator for inorganic per:oxygen compound especially for machine dishwashing detergent****Publication number:** DE19713851 (A1)**Also published as:****Publication date:** 1998-10-08

DE19713851 (B4)

**Inventor(s):** MAYER BERND DR [DE]; BLUM HELMUT [DE]; NITSCH CHRISTIAN DR [DE] +**Applicant(s):** HENKEL KGAA [DE] +**Classification:****- International:** C11D3/16; C11D3/39; C11D3/16; C11D3/39; (IPC1-7): B08B3/08; C07C229/16; C07C229/76; C07D213/36; C07D257/02; C07D401/06; C07D401/14; C07D471/04; C07F11/00; C07F9/00; C07F9/58; C07F9/6506; C07F9/6524; C07F9/6561; C11D3/386; C11D3/39; C11D7/38; C11D7/42**- European:** C11D3/39B2F**Application number:** DE19971013851 19970404**Priority number(s):** DE19971013851 19970404**Abstract of DE 19713851 (A1)**

The use of vanadium (V), molybdenum (Mo) or tungsten (W) complex compounds of formula LaMbBc(n+)Xd (I) as activators for especially inorganic per-oxygen compounds in aqueous detergent solutions for hard surfaces, especially crockery, is claimed; in which M = V, Mo or W; B = Cl<->, Br<->, I<->, NO<sub>3</sub><->, ClO<sub>4</sub><->, O<2->, O<sub>2</sub><2->, HO<sub>2</sub><->, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O or NH<sub>3</sub>; X = a counter ion, depending on the charge of the complex; L = an (in)organic ligand molecule linked to the central M atom by 1- 2, preferably 2, 3 or 4 N or O atoms and by 1- 3 N atoms if M = Mo; a = 1-5; b = 1-8; c = 0-10; n = the charge of the complex in the 0 to 4+ range; d = n divided by the charge on X. Also claimed are (i) a method of cleaning such surfaces in an aqueous solution containing (I) and optionally other detergent constituents; and (ii) detergents containing (I).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 197 13 851 B4 2006.07.20

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 197 13 851.9  
 (22) Anmeldetag: 04.04.1997  
 (43) Offenlegungstag: 08.10.1998  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: 20.07.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C11D 7/38 (2006.01)  
 C11D 7/42 (2006.01)  
 C11D 3/39 (2006.01)  
 C11D 3/386 (2006.01)  
 B08B 3/08 (2006.01)  
 C07C 229/76 (2006.01)  
 C07F 9/00 (2006.01)  
 C07F 11/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:  
**Mayer, Bernd, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Nitsch, Christian, Dr., 40591 Düsseldorf, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
**DE 197 10 370 A1**  
**DE 197 00 714 A1**  
**DE 196 39 603 A1**  
**DE 196 05 688 A1**  
**DE 195 29 904 A1**  
**DE 43 25 922 A1**  
**WO 96/40 855 A1**

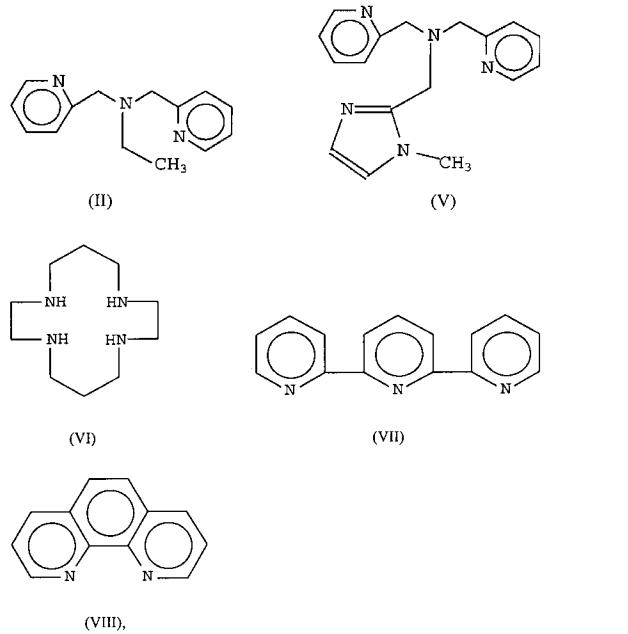
(54) Bezeichnung: **Verwendung von Komplexen des Molybdäns, Vanadiums oder Wolframs zur Verstärkung der Bleichwirkung**

(57) Hauptanspruch: Verwendung von Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I),



(I)

in der  
 M Vanadium, Molybdän oder Wolfram,  
 B Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub>,  
 X ein Gegenion in Abhängigkeit von der Ladung des Komplexes,  
 L ein organisches Ligandmolekül, das über mindestens 2 Stickstoff- oder Sauerstoffatome an das Zentralatom M bindet, wobei in dem Fall, daß M für Molybdän steht, L über mindestens 3 Stickstoffatome bindet,  
 a eine Zahl von 1 bis 5,  
 b eine Zahl von 1 bis 8,  
 c eine Zahl von 0 bis 10,  
 n die Ladung des Komplexes im Bereich von 0 bis 4+ und  
 d eine Zahl, die sich aus n dividiert durch die Ladung von X ergibt,  
 bedeutet und L ausgewählt wird aus den Verbindungen gemäß Formel II, V, VI, VII und VIII,



als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in wässrigen Reinigungslösungen...

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Molybdän-, Vanadium- oder Wolfram-Komplexverbindungen zur Verstärkung der Bleichwirkung von anorganischen Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an harten Oberflächen, und Reinigungsmittel für harte Oberflächen, welche derartige Komplexverbindungen enthalten.

**[0002]** Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin, acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoxybenzolsulfonat, Natrium-isoonanoxybenzolsulfonat und acyierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

**[0003]** Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwasser-temperatur an Bedeutung.

**[0004]** Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

## Stand der Technik

**[0005]** Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592 A2, EP 443 651 A2, EP 458 397 A2, EP 544 490 A1 oder EP 549 271 A1 orgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidativen Textilschädigung. In der europäischen Patentanmeldung EP 272 030 A1 werden Cobalt(III)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zum Einsatz in Textilwasch- oder -bleichmitteln beschrieben. Die internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859 A1, WO 96/23860 A1 und WO 96/23861 A1 betreffen den Einsatz entsprechender Co(III)-Komplexe in Mitteln zum automatischen Reinigen von Geschirr. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 A2 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärbten, aber die Bleiche von in Waschläufen befindlichem, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 A1 sind Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen. Die japanische Patentanmeldung JP 6/041 593 A offenbart wasserlösliche Molybdän- oder Wolframverbindungen als Bleichaktivatoren für Bleichmittel auf Sauerstoffbasis zur Anwendung in der Textilwäsche. In der internationalen Patentanmeldung WO 97/07191 A1, werden Komplexe unter anderem des Molybdäns mit Liganden vom Salen-Typ als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen vorgeschlagen. Die deutsche Patentanmeldung DE 197 00 714 A1 offenbart Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexe mit den Liganden Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclonanon, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazo-

ylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine. Diese müssen dort allerdings in Kombination mit einem Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkyl-substituierten cyclischen Anhydrid eingesetzt werden.

### Aufgabenstellung

**[0006]** Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

**[0007]** Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Molybdän-, Vanadium- oder Wolfram-Komplexverbindungen einen deutlichen Beitrag zur Reinigungsleistung gegenüber gefärbten Anschmutzungen leisten, die sich an harten Oberflächen befinden, insbesondere wenn man sie in Kombination mit unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Verbindungen einsetzt.

**[0008]** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I),



in der

M Vanadium, Molybdän oder Wolfram,

B Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub>,

X ein Gegenion in Abhängigkeit von der Ladung des Komplexes,

L ein unten definiertes organisches Ligandmolekül, das über mindestens 2, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome an das Zentralatom M bindet, wobei in dem Fall, daß M für Molybdän steht, L über mindestens 3 Stickstoffatome bindet,

a eine Zahl von 1 bis 5,

b eine Zahl von 1 bis 8,

c eine Zahl von 0 bis 10,

n die Ladung des Komplexes im Bereich von 0 bis 4+ und

d eine Zahl, die sich aus n dividiert durch die Ladung von X ergibt,

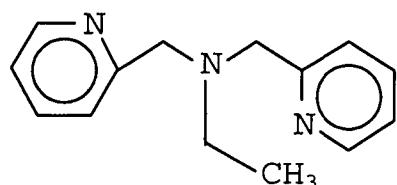
bedeutet, als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr.

**[0009]** Unter dem Begriff der Bleiche wird hier sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülplatte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden.

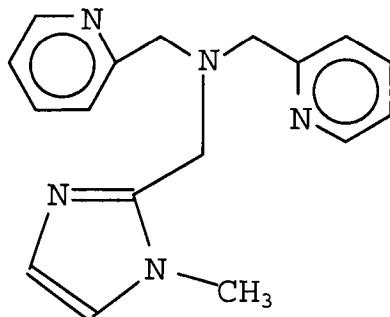
**[0010]** Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr unter Einsatz von in wäßriger, gegebenenfalls weitere Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis, enthaltender Lösung, und Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die derartige Komplexverbindungen gemäß allgemeiner Formel (I) enthalten.

**[0011]** Die Komplexe können ein- oder mehrkernig sein. In einkernigen Komplexen ist c vorzugsweise 0. In den Komplexen gemäß allgemeiner Formel (I) weist das Zentralatom M vorzugsweise eine Oxidationszahl von +3 bis +6 auf.

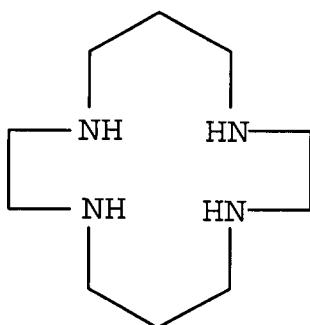
**[0012]** Die organischen Liganden (L in Formel I) werden ausgewählt aus



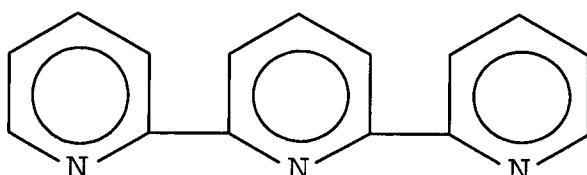
(II)



(V)

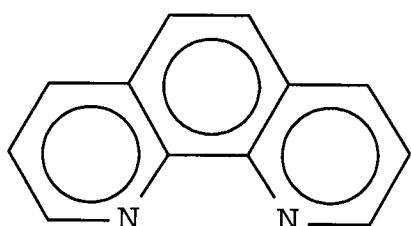


(VI)



(VII)

und



(VIII).

**[0013]** Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten harten Oberfläche Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und die Komplexverbindungen miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Komplexes zu einer gegebenenfalls reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die Komplexverbindung gemäß allgemeiner Formel (I) und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Reinigungsmittel verwendet wird.

**[0014]** Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5 000 ppm

Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichverstärkender Komplexverbindung hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird sie in solchen Mengen eingesetzt, daß 0,01 mMol bis 25 mMol, vorzugsweise 0,1 mMol bis 2 mMol Komplex pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet werden, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

**[0015]** In erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln sind vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% an bleichverstärkender Komplexverbindung gemäß allgemeiner Formel (I) enthalten.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem genannten bleichverstärkenden Wirkstoff im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0017]** Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

**[0018]** Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexverbindung gemäß Formel (I). Ein derartiges Mittel ist insbesondere niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 11 auf.

**[0019]** Als wasserlösliche Builderkomponenten in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendifosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF: Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 A1 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α-Hydroxypropionsäure, und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

**[0020]** Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylaser, Pullulanasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Purafect® OxP, Esperase® und/oder Savinase®, Amylaser wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Ligasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 A2 oder WO 94/23005 A1 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, ent-

halten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie sie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597 A1, WO 94/02618 A1, WO 94/18314 A1, WO 94/23053 A1 der WO 95/07350 A1 bekannt sind, eingesetzt werden.

**[0021]** Zusätzlich zu der Komplexverbindung gemäß Formel (I) können übliche als Bleichaktivatoren bekannte Übergangsmetallkomplexe und/oder konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylenthylendiamin (TAED), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 A1 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung wird gleichzeitig mit der bleichverstärkenden Komplexverbindung gemäß Formel (I) auch eine derartige unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind zusätzlich zu der Komplexverbindung gemäß Formel (I) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% an derartiger unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung anwesend. Das Gewichtsverhältnis von unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung zu Komplexverbindung gemäß Formel (I) liegt vorzugsweise im Bereich von 100000 : 1 bis 100 : 1, insbesondere von 50000 : 1 bis 1000 : 1.

**[0022]** Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Alkaliperboratmono beziehungsweise -trahydrat und/oder Alkalipercarbonat in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Alkalipercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat. Zusätzlich oder insbesondere alternativ können auch bekannte Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipersäure oder Phthalimidopercarbonatsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

**[0023]** Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirreinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten sein kann.

**[0024]** In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind 20 Gew.-% bis 60 Gew.% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

**[0025]** Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere Aniontenside, zwitterionische Tenside und vorzugsweise schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarne Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polypropyleneglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarne nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül,

endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden. Auch die Anwesenheit von Aminoxiden, Betainen und ethoxierten Alkylaminen ist möglich.

**[0026]** Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle je nach Metall in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

**[0027]** Sofern die Reinigungsmittel, zum Beispiel bei Anwesenheit von Aniontensiden, bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümölle.

**[0028]** Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

**[0029]** Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

**[0030]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

**[0031]** Erfindungsgemäße Reinigungsmittel in Form wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

**[0032]** Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

**[0033]** Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von 200·10<sup>5</sup> Pa bis 1500·10<sup>5</sup> Pa verpresst.

**[0034]** Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser

von 35 mm bis 40 mm.

**[0035]** Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend – ge-wünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung – die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

**[0036]** Erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

**[0037]** Ein maschinelles Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man beim Einsatz erfindungsgemäßer Mittel ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel 1

**[0038]** Ein Reinigungsmittel (V1), enthaltend 45 Gew.-Teile Natriumcitrat, 5 Gew.-Teile Natriumcarbonat, 31 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat, jeweils 1 Gew.-Teil Protease- und Amylase-Granulat, 2 Gew.-Teile nitionisches Tensid sowie 10 Gew.-Teile Natriumperborat-Monohydrat und 4 Gew.-Teile N,N,N'N'-Tetraacetylthyldiamin (TAED) und Mittel gemäß der Erfindung (M1 bis M6), die ansonsten wie V1 zusammengesetzt waren, aber zusätzlich jeweils 0,05 Gew.-Teile einer der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Komplexverbindungen (Verhältnis Metall zu Ligand 1 : 1; Halogenide als Gegenanionen) enthielten, wurden folgendermaßen getestet: Zur Herstellung standardisierter Teebeläge wurden Teetassen in eine 70°C warme Teelösung 25 mal eingetaucht. Anschließend wurde jeweils etwas der Teelösung in jede Teetasse gegeben und die Tasse im Trockenschrank getrocknet. Jeweils eine Tasse wurde bei 50°C 30 Minuten in 3 Liter einer gerührten (Blatt-rührer, 80 Umdrehungen pro Minute) wäßrigen Lösung (Wasserhärte 14°dH, Konzentration 3 g/l) des zu testenden Mittels gehängt und die Belagsentfernung anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starker Belag) bis 10 (= kein Belag) benotet. Die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Noten der erfindungsgemäßen Mittel M1 bis M6 liegen signifikant besser als der Wert für das Vergleichsprodukt V1.

Tabelle 1: Noten für die Belagsentfernung

Mittel	Metall	Oxidationszahl	Ligand	Note
<b>M1</b>	W	+6	(II)	7
<b>M2</b>	W	+6	(V)	6
<b>M3</b>	V	+3	(VI)	8
<b>M4</b>	W	+6	(VI)	8
<b>M5</b>	W	+5	(VII)	6
<b>M6</b>	W	+5	(VIII)	6
<b>V1</b>	-		-	5

**[0039]** Man erkennt, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED alleine. Im wesentlichen gleiche

gebnisse wurden erhalten, wenn man das Natriumperborat durch Natriumpercarbonat ersetzte.

### Patentansprüche

1. Verwendung von Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I),



in der

M Vanadium, Molybdän oder Wolfram,

B Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub>,

X ein Gegenion in Abhängigkeit von der Ladung des Komplexes,

L ein organisches Ligandmolekül, das über mindestens 2 Stickstoff- oder Sauerstoffatome an das Zentralatom M bindet, wobei in dem Fall, daß M für Molybdän steht, L über mindestens 3 Stickstoffatome bindet,

a eine Zahl von 1 bis 5,

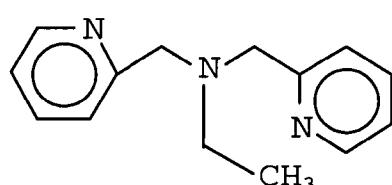
b eine Zahl von 1 bis 8,

c eine Zahl von 0 bis 10,

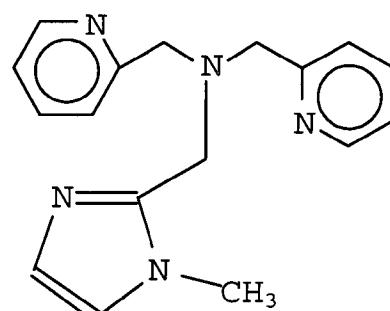
n die Ladung des Komplexes im Bereich von 0 bis 4+

d eine Zahl, die sich aus n dividiert durch die Ladung von X ergibt,

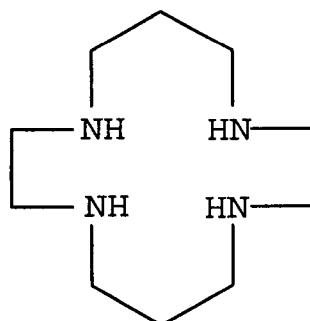
bedeutet und L ausgewählt wird aus den Verbindungen gemäß Formel II, V, VI, VII und VIII,



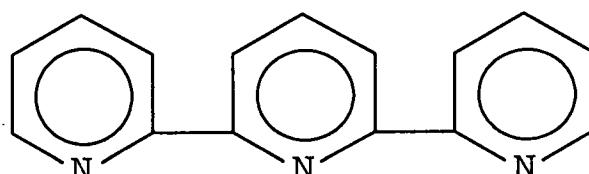
(II)



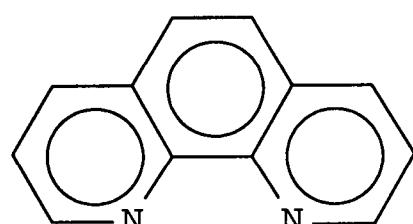
(V)



(VI)



(VII)



(VIII),

als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in wässrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

3. Verwendung von Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) in Reinigungslösungen für Geschirr zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einkernige Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) einsetzt, in denen c gleich 0 ist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig mit der Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) auch eine unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbon-säure abspaltende Verbindung einsetzt.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung zur Komplexverbindung der allgemeinen Formel (I) im Bereich von 100000 : 1 bis 100 : 1, insbesondere von 50000 : 1 bis 1000 : 1 liegt.

7. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß man Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) in wäßriger, gegebenenfalls weitere Reinigungs-mittelbestandteile enthaltender Lösung einsetzt.

8. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Komplexverbindung der allgemeinen Formel (I) enthält.

9. Reinigungsmittel nach Anspruch 8 für Geschirr, insbesondere für den Einsatz in maschinellen Reini-gungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Komplexverbindung der allgemeinen Formel (I) enthält.

10. Mittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbe sondere 0,005 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Komplexverbindung der allgemeinen Formel (I) enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu der Komplex-verbindung der allgemeinen Formel (I) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung anwesend ist.

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von unter Perhydroly-sebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung zu Komplexverbindung der allgemeinen Formel (I) im Bereich von 100000 : 1 bis 100 : 1, insbesondere von 50000 : 1 bis 1000 : 1 liegt.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 Gew.-% bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbe sondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis und 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplex-verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen